

2014 年度 修士論文要旨

α -Al₂O₃ 中の第 4 周期遷移金属不純物に関する第一原理計算および単結晶合成

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 小笠原研究室 藤田 悦子

【緒言】 サファイア中に遷移金属不純物が固溶した結晶はそれぞれ異なる光学的性質を持ち、宝飾用を含め様々な用途を得ている。これらの結晶の色や光学的性質は、不純物として含まれる遷移金属イオンの電子状態に依存するため、光活性中心としての遷移金属における光学的性質の解析を行うことは人工宝石の更なる可能性・使用用途を探るために有用であると言える。

しかしながら、遷移金属イオンの d-d 遷移に起因する光学スペクトルは、多電子系の電子状態を反映したものであるため扱いが難しく、従来は田辺・菅野ダイアグラムなどを用いた配位子場理論に基づいた半経験的な手法で解析が行われてきた。しかし、この解析法は実験データが必要であるため未知物質の開発・解析には利用することができない。一方で、近年では今までになかった機能を持つ材料の開発・探索のための光学スペクトルの解析方法として、経験的なパラメーターを用いない第一原理に基づく解析法が注目を集めている。第一原理に基づく解析法は、実験スペクトルを必要としないため、実験データの有無に関わらず物質の光学スペクトルの解析が可能となる。

そこで本研究では、サファイア中に不純物として 3 価の第 4 周期の遷移金属(TM³⁺; ₂₂Ti, ₂₃V, ₂₄Cr, ₂₅Mn, ₂₆Fe, ₂₇Co, ₂₈Ni, ₂₉Cu)が固溶した系を研究対象とし、これらの系について多電子系の第一原理電子状態計算法である DVME (Discrete Variational Multi-Electron)法を用いて、光学スペクトルおよび多重項エネルギー準位の系統的かつ網羅的な計算を行い、光学的基礎データを詳細に解析することを目的とした。さらに実験では、いくつかの試料について FZ 法により単結晶を合成し、分光実験と理論計算を組み合わせた解析により、固溶イオンの価数評価や基礎的光学特性の解析を目的とした。

【計算手法】 α -Al₂O₃ の結晶構造データを基に、C₃ 対称性を維持しながら Al 原子を中心とする 7~153 原子クラスターを作成した。更に中心の Al 原子に 3 価の第 4 周期の遷移金属イオンを置換した。このクラスターを基に、非相対論および相対論 DVME 法により理論吸収スペクトルおよびエネルギー準位図を算出し、比較した。このとき、結晶内のポテンシャルを再現するため、モデルクラスターの周囲の原子位置に点電荷を配置し、有効マードルグポテンシャルを考慮した。また、遷移金属イオンが Al を置換する際の格子緩和の効果は GULP, CASTEP を用いた構造最適化計算および Shannon のイオン半径に基づく等方的な緩和の 3 種類の方法で見積もった。

【実験手法】 粉末状の遷移金属酸化物(0.1 mol%)と α -Al₂O₃ を混合し、エタノールを少量加

えた後、メノウ乳鉢中で粉碎・混合した。次に混合物をゴム管に充填し、油圧式静水圧プレス機を用いて原料棒を成型した。電気炉を用いて 1600 °C 12 時間加熱した後、単結晶育成装置を用いて集光型フローティングゾーン法により単結晶を合成した。このとき熔融電圧や時間を変化させて中心の遷移金属イオンの価数変化を調べた。

【結果と考察】 $\text{Cr}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ における吸収スペクトルおよび多重項エネルギー準位図を示す。上段から、それぞれ1. 実験吸収スペクトル2. 非相対論 DVME 法3. 相対論 DVME 法4. 非相対論 DVME 法+Shannon のイオン半径による格子緩和の考慮5. 非相対論 DVME 法+GULP による格子緩和の考慮6. 非相対論 DVME 法+CASTEP による格子緩和の考慮を示す。ただし、4~6 は格子緩和および構造最適化計算を行った後に非相対論 DVME 法により多電子計算を行った。吸収スペクトルにおいて、点線と実線はそれぞれ π スペクトル($E \parallel c$)、 σ スペクトル($E \perp c$)を示す。なお、理論吸収スペクトルは計算した振動子強度を半値幅 0.3 eV のガウス関数で畳み込むことにより得た。

理論吸収スペクトルについては、全ての結果において基底状態の ${}^4\text{A}_2$ から ${}^4\text{T}_2$ 、 ${}^4\text{T}_{1a}$ および ${}^4\text{T}_{1b}$ 状態への遷移を確認した。また、理論計算における遷移エネルギーは過大評価される傾向が見られたが、格子緩和を考慮していない結果についてもピーク形状や強度比などは、実験値を良く再現できている。種々の格子緩和や構造最適化により補正を行うことでエネルギーの過大評価が抑えられ、格子緩和を考慮しない場合よりもピーク位置が実験値に近づくという結果が得られた。中でも CASTEP を用いて格子緩和を考慮した結果は、第一ピーク (${}^4\text{T}_2$) および第二ピーク (${}^4\text{T}_{1a}$) のエネルギー位置が改善されると共に第一ピークの異方性も大幅に改善され実験スペクトルを定量的に再現した。

1) D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **36**, 2757 (1962).

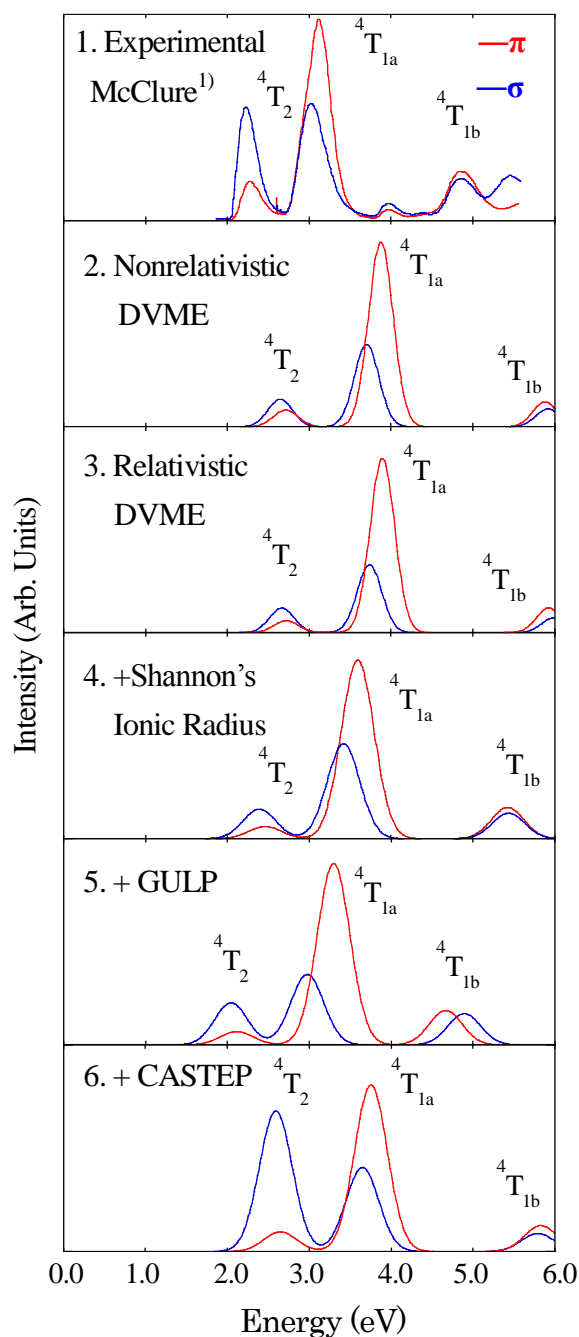


図1 $\text{Cr}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の実験スペクトル
および理論吸収スペクトル